

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

C07C 217/84, C07D 295/08, 295/14,
C07C 235/60, C07D 295/12, C07C
271/28, 215/76, 211/63, A61K 7/13

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 99/48856

(43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00574

(22) Date de dépôt international: 15 mars 1999 (15.03.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/03455

20 mars 1998 (20.03.98)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL
[FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GENET,
Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600
Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5,
rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR).(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue
Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW,
brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG,
ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITIONS CONTAINING A CATIONIC COUPLING AGENT, NOVEL CATIONIC COUPLING AGENTS

(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION CONTENANT UN COUPLEUR CATIONIQUE, PROCÉDES DE TEINTURE, NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES

(57) Abstract

The invention concerns an oxidation dyeing composition for keratinous fibres containing at least a monobenzene coupling agent including at least a cationic group Z bearing at least a cyclized or non-cyclized quaternary ammonium unit, the use of said coupling agents for dyeing keratinous fibres, dyeing methods using same, and novel monobenzene coupling agents comprising at least a cationic group Z bearing at least a cyclized or non-cyclized quaternary ammonium.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant au moins un coupleur monobenzénique comportant au moins un groupement cationique Z porteur d'au moins un motif ammonium quaternaire cyclisé ou non, l'utilisation de ces coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre, et de nouveaux coupleurs monobenzéniques comportant au moins un groupement cationique Z porteur d'au moins un motif ammonium quaternaire cyclisé ou non.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION CONTENANT UN
COUPLEUR CATIONIQUE, PROCEDES DE TEINTURE,
NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES**

- 5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques contenant au moins un coupleur monobenzénique comportant au
moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes
aliphatiques quaternisées et des chaînes aliphatiques contenant au moins un
cycle saturé quaternisé, l'utilisation de ces coupleurs pour la teinture des fibres
10 kératiniques, les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre, de
nouveaux coupleurs monobenzéniques comportant au moins un groupement
cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées et des
chaînes aliphatiques contenant au moins un cycle saturé quaternisé.
- 15 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des
dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les
20 précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés
incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
donner naissance par un processus de condensation oxydative à des
composés colorés et colorants.
- 25 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bas s d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
5 inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

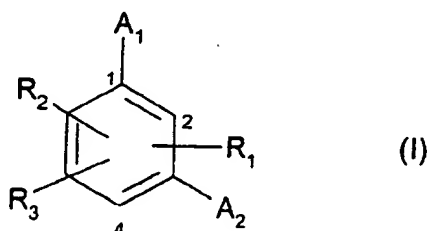
15 Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 520 358, d'utiliser certains dérivés cationiques de méta-phénylènediamines, à savoir plus précisément certaines méta-phénylènediamines monosubstituées par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres
20 kératiniques dans des nuances intenses. Toutefois, l'utilisation des méta-phénylènediamines décrites dans cette demande de brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la
25 lumière, de la transpiration, des shampooings, etc...).

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certains composés monobenzéniques de
30 formul (I) définie ci-après comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées et des chaînes aliphatiques contenant au moins un cycle saturé quaternisé, non seulement

conviennent pour une utilisation comme coupleurs pour la coloration d'oxydation, mais en outre qu'elles permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une très large palette de couleurs et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

- 10 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur monobenzénique de formule (I) suivante, et/ou au moins un de leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 • R_1 , R_2 , R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical
- 25

carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ;
 un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical
 N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ;
 un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfo-
 5 nylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆) aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un
 radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ;
 un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ;
 un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-
 C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en
 10 C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle
 en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle
 en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe
 amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy,
 trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-
 15 C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-
 C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle,
 aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle,
 N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z
 20 ou par un groupe -CO-OZ ;

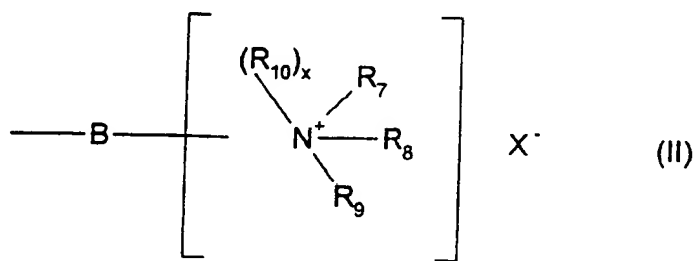
- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en
 C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical
 25 alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical
 carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un
 radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ un
 30 radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en

- C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6),
 5 monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyl, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;
- 10 • A1 représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle ;
 • A2 représente un groupement $-NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle ;
- 15 • R_4 , R'_4 , R_5 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un
 20 radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en
 25 C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ou N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, formyle,
- 30

trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

un et un seul des radicaux R₄, R'₄, R₅ et R'₅ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

- Z représente un groupement de formule (II) suivante :



dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;

- R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ;
- deux des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyl en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ;



l'un des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peut également représenter un bras de liaison B' d'un second radical Z, B' ayant la même signification que celle indiquée ci-dessus pour le radical B ;

- X représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

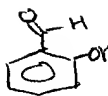
- R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;
 - x est un nombre entier égal à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison B est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_7 à R_9 ;
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_7 à R_9 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- étant entendu que :
- le nombre de groupements Z est au moins égal à 1 ;
 - lorsque les composés de formule (I) ne comportent qu'un seul groupement Z, et que A1 et A2 désignent respectivement $-NR_4R_5$ et $-NR'_4R'_5$ dans lesquels :
 - soit les radicaux R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 , et les radicaux R'_4 et R'_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène,
 - soit R_4 et R_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène et les radicaux R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 ,

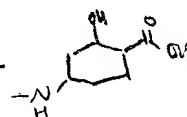
- et que l'un et un seul des radicaux R_1 à R_3 représente un groupement OR_6 dans lequel R_6 représente un groupement Z dont le bras de liaison B est une chaîne alkyle en C_3 monosubstituée en position 2 par un radical hydroxyle et dont les radicaux R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un
- 5 radical alkyle en C_1 - C_6 , hydroxyalkyle en C_1 - C_6 ou forment à deux avec l'atome d'azote auxquels ils sont liés un cycle morpholinique ou pipéridinique, alors les deux autres radicaux R_1 à R_3 ne peuvent désigner simultanément un atome d'hydrogène.
- 10 Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation
- 15 permanente, transpiration, frottements).

Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

- 20 Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-
 - 25 pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-piperazin-1-ium ;
 - le chlorure de [3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-triéthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
 - 30 pipéridinium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-triéthyl-ammonium ;

- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- le chlorure de 1-[(2,6-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- 5 - le chlorure de [2-(4-amino-2-hydroxy-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le bromure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 4-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
- le chlorure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de [2-(4-chloro-3-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- 15 - le chlorure de 1-[3-(2-amino-4-méthylamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyrrolidinium ;
- 20 - le bromure de 1-[2-(3-amino-4-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(1-méthyl-pyrrolidinium)-éthyl]-benzène-1,3-diamine ;
- le chlorure de triéthyl-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;
- le dichlorure de N,N'-bis-[2-[1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-pipérazin-1-ium]-éthyl]-benzène-1,3-diamine-2-méthyl ;
- 30 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;

- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le trichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-(3-triméthylamonium-2-hydroxy-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
 - 5 - le iodure de [2-[4-(diméthylamino)-salicylamido]-éthyl]-diéthyl-méthyl ammonium ;
 -  - le bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium 4-(méthylamino)-salicylate ;
 - le iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-1-propanaminium ;
 - 10 - le iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium ;
 - le bromure de triéthyl-(2-hydroxyéthyl)-ammonium 4-aminosalicylate ;
 - le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N-diéthyl-N-méthyl-éthanaminium ;
 - 15 - le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-éthanaminium ;
 - le bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium 4-aminosalicylate ;
 - le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ;
 - 20 - le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.



- Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
 - 25 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pipérazin-1-ium ;
 - 30 - le chlorure de [3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-triéthyl-ammonium ;

- le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
- le chlorure de [2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(2,6-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-2-hydroxy-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- 10 - le bromure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 4-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
- 15 - le chlorure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoxyloxy)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de [2-(4-chloro-3-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-amino-4-méthylamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
- 20 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyrrolidinium ;
- le bromure de 1-[2-(3-amino-4-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le dichlorure de N,N-bis-[2-(1-méthyl-pyrrolidinium)-éthyl]-benzène-1,3-diamine ;
- 30 - le chlorure de triéthyl-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;

- I dichlorure de N,N'-bis-(2-[1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-pipérazin-1-ium]-éthyl)-benzène-1,3-diamine-2-méthyl ;
 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le trichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-(3-triméthylamonium-2-hydroxy-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.
- 15 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme en outre une ou plusieurs bases d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les
- 20 bases hétérocycliques.
- Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl
- 25 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la
- 30 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl

paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl

phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 15 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines différentes des méta-phénylènediamines de formule (I), les méta-aminophénols différents des méta-aminophénols de formule (I), les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les
25 dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 30 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le

2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl
5 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

10

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les
15 tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

20 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le
25 phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en
30 poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

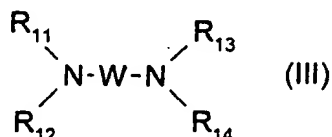
5

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

10

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :

15



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

20

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères

anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement
5 tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés
10 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

- Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une
- 5 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 10 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde
- 15 d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence

20 entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 25 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

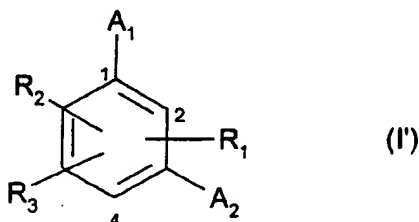
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se

30 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de

crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Certains composés de formule (I) sont nouveaux en soi et constituent à ce titre un autre objet de l'invention. Ces nouveaux composés, ainsi que leur sels d'addition avec un acide répondent à la formule (I') suivante :



dans laquelle :

20

- R_1 , R_2 , R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C_1-C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un
- 25

- radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ;
- 5 un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy,
- 15 trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle,
- 20 N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;
- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical
- 25 alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical
- 30 aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-

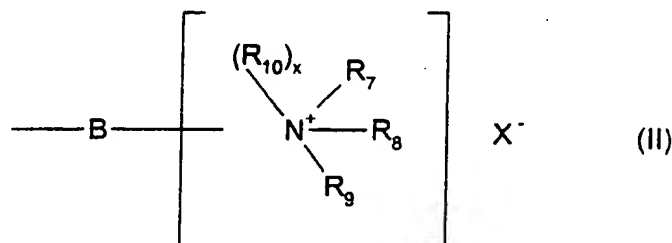
- C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyl, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;
- A1 représente un groupement $-NR_4R_5$ ou un radical hydroxyle ;
 - A2 représente un groupement $-NR'_4R'_5$ ou un radical hydroxyle ;
 - R_4 , R'_4 , R_5 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyl ou N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, formyle,

trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

un et un seul des radicaux R₄, R'₄, R₅ et R'₅ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

15

- Z représente un groupement de formule (II) suivante :



20 dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;

25

- R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 , un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical aryle, un radical benzyle, un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ou un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; deux des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyl en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peut également représenter un bras de liaison B' d'un second radical Z , B' ayant la même signification que celle indiquée ci-dessus pour le radical B ;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

- R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;
 - x est un nombre entier égal à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison B est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_7 à R_9 ;
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_7 à R_9 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- étant entendu que :
- le nombre de groupements Z est au moins égal à 1 ;
 - lorsque les composés de formule (I') ne comportent qu'un seul groupement Z, et que A1 et A2 désignent respectivement $-NR_4R_5$ et $-NR'_4R'_5$ dans lesquels :
 - soit les radicaux R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 , et les radicaux R'_4 et R'_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène,
 - soit R_4 et R_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène et les radicaux R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 .

et que l'un et un seul des radicaux R_1 à R_3 représente un groupement OR_6 dans lequel R_6 représente un groupement Z dont le bras de liaison B est une chaîne alkyle en C_3 monosubstituée en position 2 par un radical hydroxyle et dont les radicaux R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , hydroxyalkyle en C_1 - C_6 ou forment à deux avec l'atome d'azote auxquels ils sont liés un cycle morpholinique ou pipéridinique, alors les deux autres radicaux R_1 à R_3 ne peuvent désigner simultanément un atome d'hydrogène ; et à l'exclusion :

- du bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium 4-(méthylamino)-salicylate ;
- du iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-1-propanaminium ;
- du iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium ;
- du bromure de triéthyl-(2-hydroxyéthyl)-ammonium 4-aminosalicylate ;
- du iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N-diéthyl-N-méthyl-éthanaminium ;
- du iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-éthanaminium ;
- du bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium 4-aminosalicylate ;
- du iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ;
- du chlorure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ;
- du chlorure de triméthyl-[(3-dipropylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-ammonium ;
- du méthosulfate de triméthyl-[(3-diméthylamino-4-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-ammonium ;
- de l'éthosulfate de triméthyl-[(3-di-β-hydroxyéthylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-ammonium ;
- du iodure de triméthyl-[(3-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-ammonium ;

- du iodure de diéthyl-méthyl-[(3-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;
- du chlorure de benzyl-diéthyl-[(3-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;
- 5 - du iodure de triméthyl-[(3,5-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-éthyl]-ammonium ;
- du 2-[(3,5-dihydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ;
- et du 2-[(2,6-dihydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-éthanaminium ; ces composés étant connus pour leur propriétés pharmacodynamiques ou antiseptiques, ou comme intermédiaires de synthèse (voir notamment
- 10 Chemical Abstract (C.A.) 75, 48628 ; C.A. 51, 1464 ; C. A. 88, 34348 ; H. von Heuler et al. Vol. n° 2, n° 14, (1951), Pages 297-302 ; Clausen et al., (1983), 260(1), 193-9 ; J. Thomas et al., J. Pharm. Pharmacol., Vol. 13, (1961), pages 129-138 ; BE 639 047 ; DE 964 053 ; EP 0 241 915).
- 15 Parmi les composés de formule (I') ci-dessus, on peut notamment citer :
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-
- 20 pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-piperazin-1-ium ;
- le chlorure de [3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
- 25 pipéridinium ;
- le chlorure de [2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- le chlorure de 1-[(2,6-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
- 30 pyrrolidinium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-2-hydroxy-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-

- ammonium ;
- le bromure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-ammonium ;
 - le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 5 - le chlorure de 4-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
 - le chlorure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-ammonium ;
 - le bromure de [2-(4-chloro-3-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
 - 10 - le chlorure de 1-[3-(2-amino-4-méthylamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
 - le dichlorure de 1-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyrrolidinium ;
 - 15 - le bromure de 1-[2-(3-amino-4-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 20 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(1-méthyl-pyrrolidinium)-éthyl]-benzène-1,3-diamine ;
 - le chlorure de triéthyl-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;
 - le dichlorure de N,N'-bis-[2-[1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-pipérazin-1-ium]-éthyl]-benzène-1,3-diamine-2-méthyl ;
 - 25 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le trichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
 - 30 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I') conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique par exemple par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (méta-nitranilines cationiques ou méta-nitrophénols cationiques),

5

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

- 10 Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I'), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la
- 15 "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

20

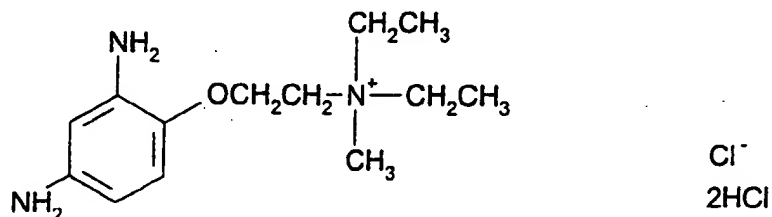
Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I') conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation ou la distillation.

- 25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) ou de formule (I') conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

- 30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 : Préparation du chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ; dichlorhydrate



a) Synthèse du N-[2-(2-diéthylamino-éthoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide

10

On a chauffé au bain-marie bouillant la suspension de 35,1 g (0,15 mole) de sel de potassium du N-(2-hydroxy-5-nitro-phényl)-acétamide et de 23,0 g (0,17 mole) de (2-chloro-éthyl)-diéthyl-amine dans 105 ml de diméthylformamide.

On a versé dans 450 ml d'eau glacée légèrement sodique, essoré le précipité cristallisé, réempâté dans l'eau et séché sous vide, à 45°C, sur anhydride phosphorique.

15

Après recristallisation du méthanol au reflux on a obtenu des cristaux jaune pâle (22,8 g) de N-[2-(2-diéthylamino-éthoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide qui ont fondu à 116°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₁₄H₂₁N₃O₄ était :

20

%	C	H	N
Calculé	56,94	7,17	14,23
Trouvé	57,15	7,47	14,35

b) Synthèse du iodure de [2-(2,4-bis-acétylamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium

Dans un hydrogénateur on a placé 15,0 g (0,05 mole) de N-[2-(2-diéthylamino-éthoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 1 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau) et 60 ml d'éthanol.

La réduction s'est faite en une ½ heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a progressivement été portée à 80°C. Après filtration du catalyseur sous azote on a évaporé à sec sous pression réduite, repris dans 45 ml de dioxane et acétylé avec 6 g d'anhydride acétique.

Le précipité blanc a été essoré, lavé dans le dioxane et séché sous vide à 50°C. On a obtenu 15,3 g de cristaux blancs de N-[5-acétylamino-2-(2-diéthylamino-éthoxy)-phényl]-acétamide qui ont été dissous dans 150 ml d'acétone au reflux. On a quaternisé en ajoutant goutte à goutte 10,6 g (0,075mole) d'iodure de méthyle.

On a agité pendant 10 minutes, essoré le précipité blanc obtenu, lavé à l'acétone bouillant et séché sous vide à 45°C.

On a obtenu 21,0 g de cristaux blancs de iodure de [2-(2,4-bis-acétylamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{17}H_{28}N_3O_3I$ était :

%	C	H	N	O	I
Calculé	45,44	6,28	9,35	10,68	28,24
Trouvé	45,34	6,25	9,32	10,83	28,28

c) Désacétylation du iodure de [2-(2,4-bis-acétylamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium

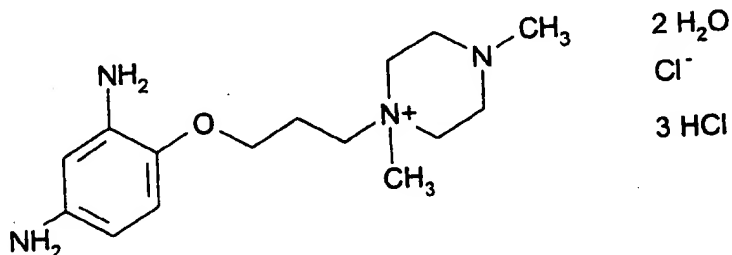
On a chauffé une heure au reflux 21,0 g (0,0467 mole) de iodure de [2-(2,4-bis-acétylamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 35 ml d'acide chlorhydrique 36% et 35 ml d'éthanol. La solution a été refroidie et diluée avec 100 ml d'éthanol. Le précipité blanc a été essoré, lavé à l'acétone et séché sous vide à 50°C sur potasse.

On a obtenu 11,7 g de cristaux blancs de chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium, dichlorhydrate dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{13}H_{26}N_3OCl_3$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	45,03	7,56	12,12	4,61	30,67
Trouvé	44,86	7,51	12,03	4,70	30,83

15

EXEMPLE 2 : Préparation du chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium, trichlorhydrate, dihydrate



20

a) Synthèse du N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide

A la suspension de 294,2 g (1,5 mole) de N-(2-hydroxy-5-nitro-phényl)-acétamide et de 228,0 g (1,65 mole) de carbonate de potassium dans 900 ml de diméthylformamide agitée à température ambiante, on a ajouté en 50 minutes 708,5 g (4,5 moles) de 1-bromo-3-chloro-propane.

La suspension orangée a été agitée pendant 4 heures à température ambiante puis pendant 2 heures à 28-30°C.

On a versé le mélange réactionnel dans 4 litres d'eau glacée ; une huile a précipité.

Cette huile a été décantée, reprise dans 500 ml d'isopropanol ; les cristaux obtenus ont été essorés et recristallisés de l'isobutanol au reflux.

On a obtenu des cristaux jaune pâle (84,4 g) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide qui ont fondu à 130°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{11}H_{13}N_2O_4Cl$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,45	4,81	10,27	23,47	13,00
Trouvé	48,05	4,82	10,16	23,33	12,60

b) Synthèse du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium

On a chauffé au reflux de l'isobutanol (300 ml) pendant 25 heures la solution de 81,8 g (0,3 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et de 62,8 g (0,55 mole) de 1,4-diméthyl-pipérazine.

Le composé quaternisé cristallisé a précipité ; il a été essoré, lavé à l'éthanol absolu et recristallisé de l'éthanol 96 au reflux.

On a obtenu des cristaux jaune clair (55,0 g) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium qui ont fondu à 214°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{17}H_{27}N_4O_4Cl + \frac{1}{2} H_2O$ était :

5

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	51,58	7,13	14,15	18,19	8,96
Trouvé	51,46	7,05	13,88	17,44	8,80

c) Synthèse du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium

10

Dans un hydrogénateur on a placé 55,0 g (0,142 mole) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-nitro-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 10 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 300 ml d'eau et 300 ml d'isopropanol.

15 La réduction s'est faite en une $\frac{1}{2}$ heure sous une pression d'hydrogène d'environ 9 bars et à une température qui a progressivement été portée à 70°C. Après filtration du catalyseur sous azote, on a évaporé à sec sous pression réduite (cristaux).

On a recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux et obtenu des cristaux blancs de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium (28,0 g) qui ont fondu à 226°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{17}H_{29}N_4O_2Cl + \frac{1}{2} H_2O$ était :

20

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	55,80	8,26	15,31	10,93	9,69
Trouvé	55,84	8,08	15,26	10,28	9,63

25

d) Désacétylation du chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium

5 On a chauffé pendant deux heures au reflux 28,0 g (0,0784 mole) de chlorure de 1-[3-(2-acétylamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 50 ml d'acide chlorhydrique 36% et 100 ml d'éthanol.

La solution a été refroidie ; la gomme précipitée a été séparée et reprise dans l'éthanol absolu (cristallisation).

10 On a essoré et recristallisé d'un mélange éthanol/acide chlorhydrique 36% au reflux.

On a obtenu des cristaux blancs de chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium, trichlorhydrate, dihydrate (24,9 g) qui ont fondu avec décomposition à 255-260°C (Kofler) dont la structure en RMN ¹H

15 était conforme au produit attendu et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{15}H_{30}N_4OCl_4 + 2H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	39,14	7,85	12,17	10,43	30,81
Trouvé	39,02	7,56	11,85	10,72	30,45

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 à 3 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

5

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3
Chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ; dichlorhydrate (composé de formule (I))	1,04	0,693	0,693
Para-aminophénol (Base d'oxydation)	0,327	-	-
Paraphénylènediamine (Base d'oxydation)	-	0,216	-
Dichlorhydrate de 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl pyrazole (Base d'oxydation)	-	-	0,426
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n° 1 :

10

- Alcool benzylique 2 g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- Ethanol à 96° 18 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de
- 15 matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium, vendu
- sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC 6 g
- Ammoniaque à 20 % de NH₃ 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,23 g
- Agent séquestrant q.s.

20

Au moment de l'emploi, on a mélangé la composition tinctoriale de l'exemple 1 ci-dessus poids pour poids avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- 5 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales des exemples 2 et 3 ci-dessus poids pour poids avec une composition oxydante constituée par une solution aqueuse à $6 \cdot 10^{-3}$ mol% de persulfate d'ammonium.

10 Chacun des mélanges obtenus a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

15

EXEMPLE	pH de TEINTURE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanentés
1	$10 \pm 0,2$	Irisé légèrement cendré	Irisé violacé
2	$10 \pm 0,2$	Bleu cendré	Bleu profond
3	$10 \pm 0,2$	Violet cendré	Violet intense

EXEMPLE 4 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

- 20 On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- Chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium
dichlorhydrate (composé de formule (I)) 0,693 g
- Paratoluylènediamine (Base d'oxydation) 0,244 g
- 25 - Alcool benzylique 2 g

- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- Ethanol à 96° 18 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de
matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium, vendu
5 sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC 6 g
- Tampon K₂HPO₄ /KH₂PO₄ (1,5 M / 1 M) 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,23 g
- Agent séquestrant q.s.
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

10

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale ci-dessus a été mélangée poids pour poids avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) de pH 3.

- 15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

- 20 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de TEINTURE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanentés
4	5,7 ± 0,2	Cendré bleu	Cendré bleu puissant

EXEMPLE 5 DE COLORATION ENZYMATIQUE

25

On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- Chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium
dichlorhydrate (composé de formule (I)) 1,04 g
- Paraphénylènediamine (Base d'oxydation) 0,324 g
- Monométhyléther de propylène glycol 10 g
- Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyle (C_{10} / C_{30}) réticulé 0,25 g
- 5 - Alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène 2 g
- Acide urique 1 g
- Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales
(U.I.) / mg commercialisée par la Société SIGMA 1 g
- 10 - Agent antioxydant 0,1 g
- 2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s.p. pH 9,5
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

La composition tinctoriale ci-dessus a été appliquée pendant 30 minutes sur des
15 éprouvettes de 20 mg de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs.
Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés au shampoing, rincés à nouveau puis
séchés.

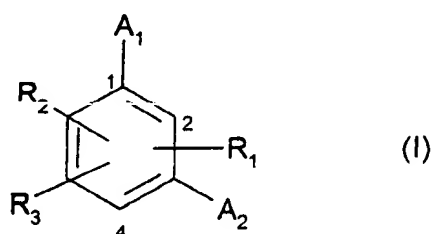
Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

20

EXEMPLE	Nuance sur cheveux naturels	Nuance sur cheveux permanentés
5	Bleu puissant légèrement cendré	Bleu puissant légèrement cendré

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée
 5 par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un coupleur monobenzénique de formule (I) suivante, et/ou au moins un de leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ;
 15 un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ;
 20 un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ;
 25 un radical aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un

- radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyl, aminosulfonyl, N-Z-aminosulfonyl, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyl, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyl, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;
- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle,

N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

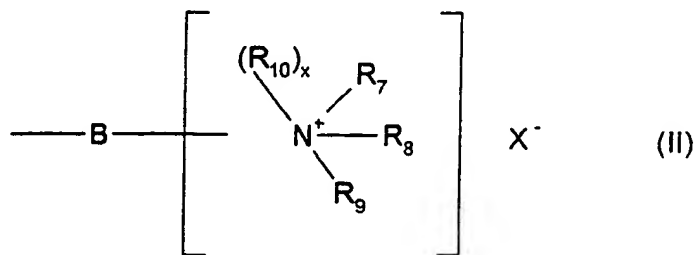
- A1 représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- 5 • A2 représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- R₄, R'₄, R₅ et R'₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

un et un seul des radicaux R₄, R'₄, R₅ et R'₅ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical

N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ;
 5 un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

- Z représente un groupement de formule (II) suivante :

10



dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de
 15 préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;
- R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en
 20 C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical carbamylalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en
 25 C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux

des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyl en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

l'un des radicaux R_7 , R_8 et R_9 peut également représenter un bras de liaison B' d'un second radical Z, B' ayant la même signification que celle indiquée ci-dessus pour le radical B ;

- X^- représente un anion monovalent ou divalent ;
- R_{10} représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x est un nombre entier égal à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison B est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_7 à R_9 ;
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_7 à R_9 forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

étant entendu que :

- le nombre de groupements Z est au moins égal à 1 ;
- 10 • lorsque les composés de formule (I) ne comportent qu'un seul groupement Z, et que A1 et A2 désignent respectivement $-NR_4R_5$ et $-NR'_4R'_5$ dans lesquels :
 - soit les radicaux R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 , et les radicaux R'_4 et R'_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène,
 - 15 • soit R_4 et R_5 représentent simultanément un atome d'hydrogène et les radicaux R'_4 et R'_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 ou hydroxyalkyle en C_1-C_6 ,
 et que l'un et un seul des radicaux R_1 à R_3 représente un groupement OR_6 dans lequel R_6 représente un groupement Z dont le bras de liaison B est une
 - 20 chaîne alkyle en C_3 monosubstituée en position 2 par un radical hydroxyle et dont les radicaux R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , hydroxyalkyle en C_1-C_6 ou forment à deux avec l'atome d'azote auxquels ils sont liés un cycle morpholinique ou pipéridinique, alors les deux autres radicaux R_1 à R_3 ne peuvent désigner simultanément un
 - 25 atome d'hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que X représente un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l s composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-
5 1-ium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-piperazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de [3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
- le chlorure de [2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
15 pyrrolidinium ;
- le chlorure de 1-[(2,6-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-2-hydroxy-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- 20 - le bromure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-piperazin-1-ium ;
- le chlorure de 4-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-4-méthyl-morpholin-4-ium ;
- 25 - le chlorure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-ammonium ;
- le bromure de [2-(4-chloro-3-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
- le chlorure de 1-[3-(2-amino-4-méthylamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
- 30 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
- le dichlorure de 1-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-

- méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyrrolidinium ;
- le bromure de 1-[2-(3-amino-4-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
 - 5 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(1-méthyl-pyrrolidinium)-éthyl]-benzène-1,3-diamine ;
 - le chlorure de triéthyl-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-
10 ammonium ;
 - le dichlorure de N,N'-bis-[2-[1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-pipérazin-1-ium]-éthyl]-benzène-1,3-diamine-2-méthyl ;
 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-
15 1-ium ;
 - le trichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-(3-triméthylamonium-2-hydroxy-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
 - le iodure de [2-[4-(diméthylamino)-salicylamido]-éthyl]-diéthyl-méthyl ammonium ;
 - 20 - le bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium 4-(méthylamino)-salicylate ;
 - le iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-1-propanaminium ;
 - le iodure de 3-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-1-
25 propanaminium ;
 - le bromure de triéthyl-(2-hydroxyéthyl)-ammonium 4-aminosalicylate ;
 - le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N-diéthyl-N-méthyl-éthanaminium ;
 - le iodure d 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N-éthyl-N,N-diméthyl-
30 éthanaminium ;
 - le bromure d'éthyl-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium 4-aminosalicylate ;

- le iodure de 2-[(4-amino-2-hydroxybenzoyl)-oxy]-N,N,N-triméthyl-
éthanaminium ;
et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les
composés de formule (I) sont choisis parmi :
- le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-
1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-
piperazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-
méthyl]-piperazin-1-ium ;
 - le chlorure de [3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-triéthyl-ammonium ;
 - 15 - le chlorure de 1-[(2,4-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
pipéridinium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
pyrrolidinium ;
 - 20 - le chlorure de 1-[(2,6-dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-
pyrrolidinium ;
 - le chlorure de [2-(4-amino-2-hydroxy-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-
ammonium ;
 - le bromure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-ammonium ;
 - 25 - le bromure de 1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-
pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 4-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-4-méthyl-
morpholin-4-ium ;
 - le chlorure de triéthyl-[2-(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyloxy)-éthyl]-
30 ammonium ;
 - le bromure de [2-(4-chloro-3-hydroxy-phénylamino)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;

- le chlorure de 1-[3-(2-amino-4-méthylamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pipéridinium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-méthyl-ammonium ;
 - le dichlorure de 1-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-pyrrolidinium ;
 - 5 - le bromure de 1-[2-(3-amino-4-méthoxy-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de [2-(2,4-diamino-phényl)-éthyl]-triéthyl-ammonium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-2,4-diméthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 10 - le dichlorure de N,N-bis-[2-(1-méthyl-pyrrolidinium)-éthyl]-benzène-1,3-diamine ;
 - le chlorure de triéthyl-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-ammonium ;
 - 15 - le dichlorure de N,N'-bis-[2-[1,4-bis-(2-hydroxy-éthyl)-pipérazin-1-ium]-éthyl]-benzène-1,3-diamine-2-méthyl ;
 - le chlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-méthyl-pyrrolidinium ;
 - le chlorure de 1-[(3-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 20 - le trichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-(3-triméthylammonium-2-hydroxy-propyl)-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide

représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi

les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

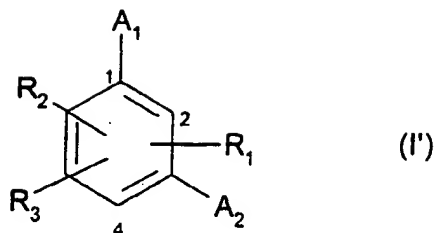
15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

16. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que
15 définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons.

25 18. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

30 19. Composés de formule (I'), et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 5 • R_1 , R_2 , R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) carboxy ; un radical alkyl(C_1 - C_6) sulfonyle ;
- 10 un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)aminosulfonylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical carbamyle ; un
- 15 radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N-alkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1 - C_6)carbamylalkyle(C_1 - C_6) ; un radical alkyle en C_1 - C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ; un radical alcoxy(C_1 - C_6)alkyle en C_1 - C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1 - C_6 ; un radical cyano ; un groupement OR_6 ou SR_6 ; ou un groupe
- 20 amino protégé par un radical alkyl(C_1 - C_6)carbonyle, alkyl(C_1 - C_6)carboxy, trifluoroalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N-alkyl(C_1 - C_6)aminoalkyl(C_1 - C_6)carbonyle, N,N-dialkyl(C_1 -
- 25

5 C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;

10 • R_6 désigne un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) ; un radical aminoalkyle en (C_1-C_6) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C_1-C_6), monohydroxyalkyle(C_1-C_6), polyhydroxyalkyle(C_2-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle, N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

25

- A1 représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A2 représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;

30 • R₄, R'₄, R₅ et R'₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un

radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un
 radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un
 5 radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en
 C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical
 N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-
 C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 10 C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en
 C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆
 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents
 choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆,
 polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-
 15 C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle,
 trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un
 groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

un et un seul des radicaux R₄, R'₄, R₅ et R'₅ peut également représenter un
 20 radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical
 formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-
 C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical
 N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-
 25 C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical
 thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ;
 un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-
 C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un
 groupe -CO-OZ ;

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/00574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C217/84 C07D295/08 C07D295/14 C07C235/60 C07D295/12
C07C271/28 C07C215/76 C07C211/63 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 639.047 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) see page 11 -/-	19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another creation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 1999

Date of mailing of the international search report

01/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pauwels, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/FR 99/00574

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 5, 1 August 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34348, OHSAWA, SUSUMU ET AL: "Application of new synthetic substrate for estimation of serum cholinesterase activity. Measurement of pseudo-ChE activity using the new substrate (3,4-dihydroxybenzoylcholine)" XP002086280 see abstract -& Chemical Abstracts 12th Collective Index RN: 115214-68-1 Ethanaminium, -(2,4-dihydroxybenzoyl)oxy! -N,N,N-trimethyl-, iodide XP002087716 see page 34891CS, left-hand column & RINSHO KAGAKU (NIPPON RINSHO KAGAKKAI) (1987), 16(2), 106-13 CODEN: RIKAA; ISSN: 0370-5633, 1987,</p>	19
X	<p>FR 2 520 358 A (OREAL) 29 July 1983 cited in the application see claims; examples 11,36</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 639047 A		FR 1372326 A	30-12-1964
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A	02-09-1983
		LU 84391 A	24-04-1984
		AT 387212 B	27-12-1988
		AT 22083 A	15-05-1988
		AU 556627 B	13-11-1986
		AU 1076283 A	04-08-1983
		AU 6683286 A	16-04-1987
		BE 895697 A	25-07-1983
		CA 1191849 A	13-08-1985
		CH 661501 A	31-07-1987
		DE 3302534 A	04-08-1983
		GB 2113685 A,B	10-08-1983
		GB 2129022 A,B	10-05-1984
		JP 58164553 A	29-09-1983
		NL 8300267 A	16-08-1983
		US 4888025 A	19-12-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den a Internationale No

PCT/FR 99/00574

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C217/84 C07D295/08 C07D295/14 C07C235/60 C07D295/12
C07C271/28 C07C215/76 C07C211/63 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 639 047 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) voir page 11 --- -/--	19

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pauwels, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/00574

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 5, 1 août 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34348, OHSAWA, SUSUMU ET AL: "Application of new synthetic substrate for estimation of serum cholinesterase activity. Measurement of pseudo-ChE activity using the new substrate (3,4-dihydroxybenzoylcholine)" XP002086280 voir abrégé - & Chemical Abstracts 12th Collective Index RN: 115214-68-1 Ethanaminium, -(2,4-dihydroxybenzoyl)oxy! -N,N,N-trimethyl-, iodide XP002087716 voir page 34891CS, colonne de gauche & RINSHO KAGAKU (NIPPON RINSHO KAGAKKAI) (1987), 16(2), 106-13 CODEN: RIKAA; ISSN: 0370-5633, 1987,</p>	19
X	<p>FR 2 520 358 A (OREAL) 29 juillet 1983 cité dans la demande voir revendications; exemples 11,36</p>	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Internationale No

PCT/FR 99/00574

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 639047 A		FR 1372326 A	30-12-1964
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A	02-09-1983
		LU 84391 A	24-04-1984
		AT 387212 B	27-12-1988
		AT 22083 A	15-05-1988
		AU 556627 B	13-11-1986
		AU 1076283 A	04-08-1983
		AU 6683286 A	16-04-1987
		BE 895697 A	25-07-1983
		CA 1191849 A	13-08-1985
		CH 661501 A	31-07-1987
		DE 3302534 A	04-08-1983
		GB 2113685 A,B	10-08-1983
		GB 2129022 A,B	10-05-1984
		JP 58164553 A	29-09-1983
		NL 8300267 A	16-08-1983
		US 4888025 A	19-12-1989